

BEST AVAILABLE COPY

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-045503

(43)Date of publication of application : 23.02.1993

(51)Int.Cl. G02B 1/12
G02B 1/04

(21)Application number : 03-223704

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 09.08.1991

(72)Inventor : NAKANO TOMOHITO

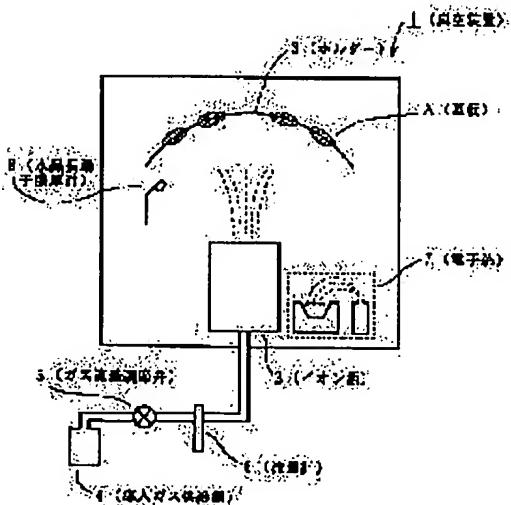
OTA TATSUO
TOKUHIRO SETSUO

(54) OPTICAL ELEMENT AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the optical element which has excellent antireflection performance and increased reflection preventive performance, can deal with the high-accuracy optical element, is hardly crackable and has good durability.

CONSTITUTION: This optical element consists of a base material made of a high-polymer resin and a surface layer which is formed on the surface of this base material and has the optical characteristics different from the optical characteristics of the base material. The surface layer is a reformed layer formed by reforming the surface of the base material by irradiation with plasma or ion. A surface coating layer may be further formed on the surface layer. This process for production consists in including a stage for forming the surface layer by irradiating the surface of the base material with the plasma or ion beam generated from an ion source 2.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

02.10.1997

[Date of sending the examiner's decision of 07.08.2001
rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

**JPO and NCIP are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The base material made of macromolecule resin and said base material formed in the front face of this base material are an optical element which consists of a surface layer which has a different optical property, and is characterized by said surface layer being a reforming layer which reforming of the front face of a base material was carried out by a plasma exposure or ion irradiation, and was formed.

[Claim 2] The optical element according to claim 1 characterized by the refractive index of a surface layer differing from the refractive index of a base material.

[Claim 3] An optical element given in either claim 1 to which a surface layer is characterized by having a heterogeneous refractive-index property, or claim 2.

[Claim 4] The plasma or ion irradiated on the surface of the base material is an optical element according to claim 1 to 3 characterized by supplying the introductory gas which contains at least a kind of element chosen from the group which consists of oxygen, a fluorine, and carbon to the ion source, and occurring.

[Claim 5] It is the optical element which the base material made of macromolecule resin and said base material formed in the front face of this base material consist of a surface layer which has a different optical property, and a surface coating layer which consists of one layer formed on this surface layer, or two or more layers, and is characterized by said surface layer being a reforming layer which reforming of the front face of a base material was carried out by a plasma exposure or ion irradiation, and was formed.

[Claim 6] The optical element according to claim 5 characterized by the refractive index of a surface layer differing from the refractive index of a base material.

[Claim 7] An optical element given in either claim 5 to which a surface layer is characterized by having a heterogeneous refractive-index property, or claim 6.

[Claim 8] The plasma or ion irradiated on the surface of the base material is an optical element according to claim 5 to 7 characterized by supplying the introductory gas which contains at least a kind of element chosen from the group which consists of oxygen, a fluorine, and carbon to the ion source, and occurring.

[Claim 9] A part or all of a surface coating layer is an optical element according to claim 5 to 8 characterized by being formed under plasma-izing which contains at least a kind of element chosen from the group which consists of oxygen, a fluorine, and carbon, or the ionized gas ambient atmosphere.

[Claim 10] The optical element according to claim 5 to 9 characterized by a surface coating layer consisting of a kind of low refractive-index layer at least.

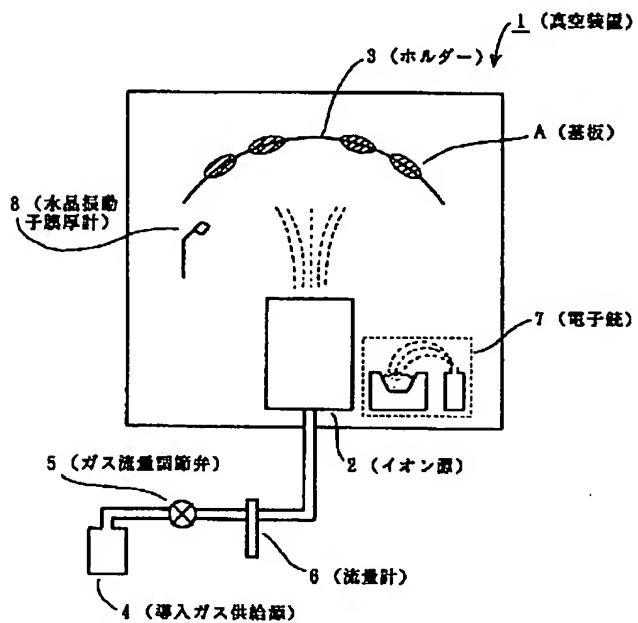
[Claim 11] The optical element according to claim 10 characterized by being a kind of compound chosen from the group which the low refractive-index matter which forms a low refractive-index layer becomes from silicon oxide, magnesium fluoride, and an aluminum oxide at least.

[Claim 12] The optical element according to claim 5 to 9 characterized by a surface coating layer consisting of a layered product of a low refractive-index layer and a high refractive-index layer.

[Claim 13] It is a kind of compound chosen from the group which the low refractive-index matter which forms a low refractive-index layer becomes from silicon oxide, magnesium fluoride, and an aluminum oxide at least. The high refractive-index matter which forms a high refractive-index layer The mixture of titanium oxide, and a zirconium dioxide and titanium oxide, Titanium oxide, the mixture of oxidization PURASEOJIUMU, zinc sulfide, cerium oxide, The optical element according to claim 12 characterized by being a kind of compounds chosen from the group which consists of mixture of a zirconium dioxide, indium oxide, the tin oxide, and the indium oxide and the tin oxide, and mixture of the tin oxide and antimony, or such mixture at least.

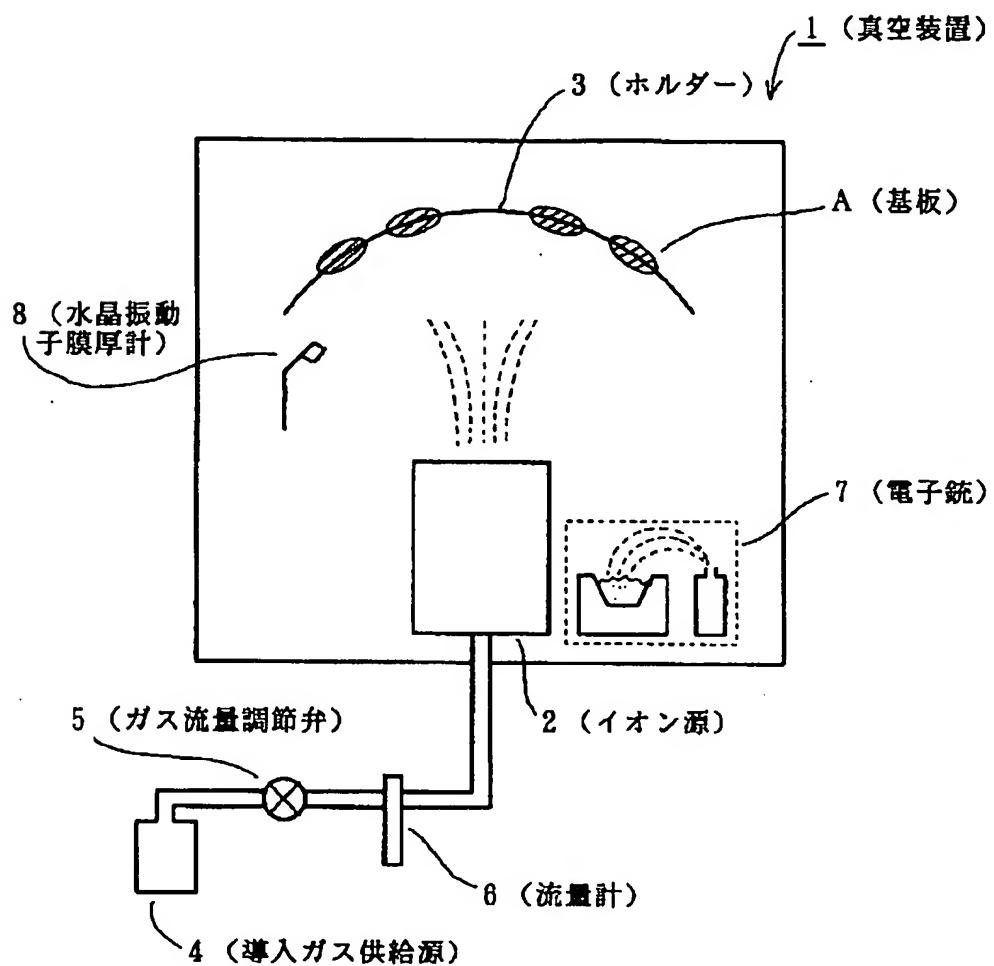
[Claim 14] Are the approach of manufacturing one optical element of claims 5-13, and the base material made of macromolecule resin is arranged in the vacuum devices which come to have the ion source. The introductory gas which contains at least a kind of element chosen from the group which consists of oxygen, a fluorine, and carbon is supplied to the ion source. The surface layer formation process which irradiates the plasma or ion beam containing said element generated from the ion source on the front face of said base material, and forms a surface layer, By performing vacuum evaporationo processing or spatter coat processing, suspending the exposure of the plasma or an ion beam, or continuing an exposure The acceleration voltage of the ion source in said each process coming [the surface coating layer formation process which forms a surface coating layer on a surface layer] The manufacture approach of the optical element characterized by being less than [200V].

[Claim 15]

Drawing selection Representative drawing

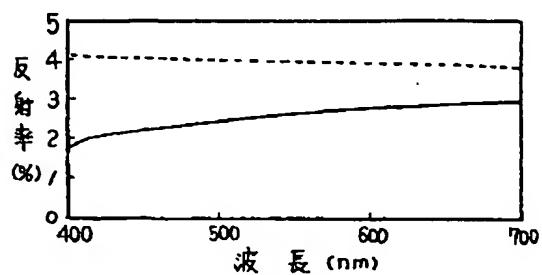
[Translation done.]

Drawing selection drawing 1



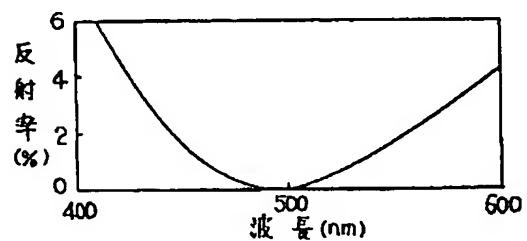
[Translation done.]

Drawing selection drawing 2



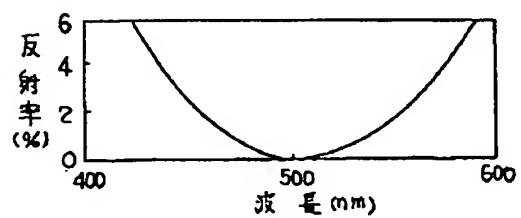
[Translation done.]

Drawing selection drawing 3



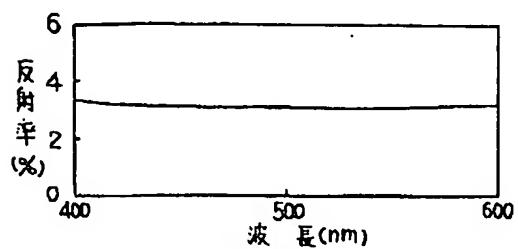
[Translation done.]

Drawing selection drawing 4



[Translation done.]

Drawing selection drawing 5



[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-45503

(43)公開日 平成5年(1993)2月23日

(51)Int.CLS

G 02 B 1/12
1/04

識別記号

序内整理番号
7820-2K
7132-2K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数16(全 8 頁)

(21)出願番号

特願平3-223704

(22)出願日

平成3年(1991)8月9日

(71)出願人 000001270

コニカ株式会社

京都府新宿区西新宿1丁目26番2号

(72)発明者 中野 智史

京都府八王子市石川町2970番地コニカ株式
会社内

(72)発明者 太田 達男

京都府八王子市石川町2970番地コニカ株式
会社内

(72)発明者 德弘 雄夫

京都府八王子市石川町2970番地コニカ株式
会社内

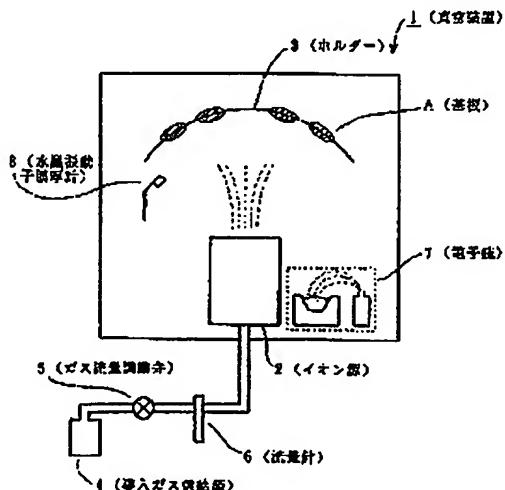
(74)代理人 弁理士 大井 正彦

(54)【発明の名称】 光学素子およびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 侵れた反射防止性能および増反射防止性能を有し、高精度の光学系に対応可能で、しかも、クラックなどが発生しにくく良好な耐久性を有する光学素子を提供することにある。

【構成】 本発明の光学素子は、高分子樹脂製の基材と、この基材の表面に形成された前記基材とは異なる光学特性を有する表面層ととなり、前記表面層は、プラズマ照射またはイオン照射により基材の表面が改質されて形成された改質層であることを特徴とする。また、表面層上に、更に表面被覆層が形成されていてもよい。本発明の製造方法は、イオン源から発生するプラズマまたはイオンビームを基材の表面に照射して表面層を形成する工程を含むことを特徴とする。



(2)

特開平5-45503

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 高分子樹脂製の基材と、この基材の表面に形成された前記基材とは異なる光学特性を有する表面層とよりなり。

前記表面層は、プラズマ照射またはイオン照射により基材の表面が改質されて形成された改質層であることを特徴とする光学素子。

【請求項2】 表面層の屈折率が基材の屈折率とは異なることを特徴とする請求項1に記載の光学素子。

【請求項3】 表面層が不均質な屈折率特性を有することを特徴とする請求項1または請求項2のいずれかに記載の光学素子。

【請求項4】 基材の表面に照射されたプラズマまたはイオンは、酸素、フッ素および炭素からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を含む導入ガスがイオン源に供給されて発生したものであることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の光学素子。

【請求項5】 高分子樹脂製の基材と、この基材の表面に形成された前記基材とは異なる光学特性を有する表面層と、この表面層上に形成された1層または複数層からなる表面被覆層とよりなり。

前記表面層は、プラズマ照射またはイオン照射により基材の表面が改質されて形成された改質層であることを特徴とする光学素子。

【請求項6】 表面層の屈折率が基材の屈折率とは異なることを特徴とする請求項5に記載の光学素子。

【請求項7】 表面層が不均質な屈折率特性を有することを特徴とする請求項5または請求項6のいずれかに記載の光学素子。

【請求項8】 基材の表面に照射されたプラズマまたはイオンは、酸素、フッ素および炭素からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を含む導入ガスがイオン源に供給されて発生したものであることを特徴とする請求項5～7のいずれかに記載の光学素子。

【請求項9】 表面被覆層の一部または全部は、酸素、フッ素および炭素からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を含むプラズマ化またはイオン化されたガス雰囲気下で形成されたことを特徴とする請求項5～8のいずれかに記載の光学素子。

【請求項10】 表面被覆層が、少なくとも一種の低屈折率層からなることを特徴とする請求項5～9のいずれかに記載の光学素子。

【請求項11】 低屈折率層を形成する低屈折率物質が、酸化シリコン、フッ化マグネシウムおよび酸化アルミニウムからなる群より選ばれた少なくとも一種の化合物であることを特徴とする請求項10に記載の光学素子。

【請求項12】 表面被覆層が、低屈折率層と高屈折率層との積層体からなることを特徴とする請求項5～9のいずれかに記載の光学素子。

2

【請求項13】 低屈折率層を形成する低屈折率物質が、酸化シリコン、フッ化マグネシウムおよび酸化アルミニウムからなる群より選ばれた少なくとも一種の化合物であり、高屈折率層を形成する高屈折率物質が、酸化チタン、酸化ジルコニウムと酸化チタンの混合物、酸化チタンと酸化チタニアジウムの混合物、硫酸亜鉛、酸化セリウム、酸化ジルコニウム、酸化インジウム、酸化スズ、酸化インジウムと酸化スズの混合物および酸化スズとアンチモンの混合物からなる群より選ばれた少なくとも一種の化合物またはこれらの混合物であることを特徴とする請求項12に記載の光学素子。

【請求項14】 請求項5～13のいずれかの光学素子を製造する方法であって、

イオン源を具えてなる真空装置内に高分子樹脂製の基材を配置し、酸素、フッ素および炭素からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を含む導入ガスをイオン源に供給し、イオン源から発生する前記元素を含むプラズマまたはイオンビームを前記基材の表面に照射して表面層を形成する表面層形成工程と、

プラズマまたはイオンビームの照射を停止し、あるいは照射を継続しながら、蒸着処理またはスパッタコート処理を行うことにより、表面層上に表面被覆層を形成する表面被覆層形成工程とを含んでなり。

前記各工程におけるイオン源の加速電圧が200V以下であることを特徴とする光学素子の製造方法。

【請求項15】 各工程におけるイオン源からの基材表面でのイオン電流密度が50μA/cm²以上であることを特徴とする請求項14に記載の光学素子の製造方法。

【請求項16】 プラズマまたはイオンビームを基材の表面に照射するときにおける真空装置内の真空中度が、9.8×10⁻¹～4×10⁻¹Torrであることを特徴とする請求項14または請求項15に記載の光学素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は光学素子およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、カメラ、テレビプロジェクター、複写機などの光学系に搭載される光学素子において、反射防止性能、増反射防止性能、ビームスプリッタ性能、透明導電性能、波長分解性能など各種の光学特性が要求されている。

【0003】 また、近年において、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂などの高分子樹脂製の基材と、この基材の表面に形成された光学膜とからなる光学素子が知られている。しかし、このような光学素子を製造する場合、基材を構成する高分子樹脂の耐熱性がガラスより低いことから、基材の表面に光学膜を形成する手段として真空中での加熱蒸着手段を適用することができない。従来、高分子樹脂製の基材の表面に光学膜例えば反射防止

(3)

特開平5-45503

4

膜を形成する方法として、以下のような技術が提案されている。

① 基材の表面に、酸化シリコンや酸化アルミニウムなどによる中間層を形成し、更に、この中間層上に反射防止膜を形成する技術。

② シリコン樹脂などの有機物材料を基材の表面に塗布してハードコート層を形成し、更に、このハードコート層上に反射防止膜を形成する技術。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、①の技術では、中間層の厚さが大きいものとなるために形成される光学膜にクラックが発生しやすく、これにより光透過率が低下する、という問題を有し、②の技術では、ハードコート層を均一に塗布することが困難であることから、カメラレンズやレーザ光学素子などの高精度レンズには適用できない、という問題を有する。このように、従来の技術では、良好な光学特性および耐久性を有するものとして、満足できる光学素子は提供されていないのが現状である。

【0005】本発明は、以上のような事情に基づいてなされたものであって、本発明の第1の目的は、優れた反射防止性能および増反射防止性能を有し、高精度の光学系に対応可能で、しかも、クラックなどが発生しにくくて良好な耐久性を有する光学素子を提供することにある。

【0006】本発明の第2の目的は、優れた反射防止性能および増反射防止性能を有するとともに、ビームスプリッター性能、反射ミラー性能、透明導管性能、バンドパスフィルターやダイクロイックフィルターなどの波長分離性能などにも優れ、しかも、クラックが発生しにくくて良好な耐久性を有する光学素子を提供することにある。

【0007】本発明の第3の目的は、上記の光学素子を好適に製造する方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、高分子樹脂製の基材の表面に、プラズマ照射またはイオン照射を施すことにより、その表面状態が改質されて基材自体とは異なる光学特性例えば屈折率を有する表面層が形成されることを見出し、斯かる知見に基いてなされたものである。

【0009】本発明の光学素子は、高分子樹脂製の基材と、この基材の表面に形成された前記基材とは異なる光学特性を有する表面層ととなり、前記表面層は、プラズマ照射またはイオン照射により基材の表面が改質されて形成された改質層であることを特徴とする。

【0010】また、表面層の屈折率が基材の屈折率とは異なることが好ましい。

【0011】また、表面層が不均質な屈折率特性を有することが好ましい。

【0012】また、基材の表面に照射されたプラズマまたはイオンは、酸素、フッ素および炭素からなる群より選ばれた少なくとも一組の元素を含む導入ガスがイオン源に供給されて発生したものであることが好ましい。

【0013】更に、本発明の光学素子は、高分子樹脂製の基材と、この基材の表面に形成された前記基材とは異なる光学特性を有する表面層と、この表面層上に形成された1層または複数層からなる表面被覆層ととなり、前記表面層は、プラズマ照射またはイオン照射により基材の表面が改質されて形成された改質層であることを特徴とする。

【0014】また、表面層の屈折率が基材の屈折率とは異なることが好ましい。

【0015】また、表面層が不均質な屈折率特性を有することが好ましい。

【0016】また、基材の表面に照射されたプラズマまたはイオンは、酸素、フッ素および炭素からなる群より選ばれた少なくとも一組の元素を含む導入ガスがイオン源に供給されて発生したものであることが好ましい。

【0017】また、表面被覆層の一部または全部は、酸素、フッ素および炭素からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を含むプラズマ化またはイオン化されたガス雰囲気下で形成されたことが好ましい。

【0018】また、表面被覆層が、少なくとも一種の低屈折率層からなることが好ましく、この場合において、低屈折率層を形成する低屈折率物質が、酸化シリコン、フッ化マグネシウムおよび酸化アルミニウムからなる群より選ばれた少なくとも一組の化合物であり、高屈折率層を形成する高屈折率物質が、酸化チタン、酸化ジルコニウムと酸化チタンの混合物、酸化チタンと酸化プラセオジウムの混合物、硫化亜鉛、酸化セリウム、酸化ジルコニウム、酸化インジウム、酸化スズ、酸化インジウムと酸化スズの混合物および酸化スズとアンチモンの混合物からなる群より選ばれた少なくとも一種の化合物またはこれらの混合物であることが特に好ましい。

【0019】また、表面被覆層が、低屈折率層と高屈折率層との複数層からなることが好ましく、この場合において、低屈折率層を形成する低屈折率物質が、酸化シリコン、フッ化マグネシウムおよび酸化アルミニウムからなる群より選ばれた少なくとも一組の化合物であり、高屈折率層を形成する高屈折率物質が、酸化チタン、酸化ジルコニウムと酸化チタンの混合物、酸化チタンと酸化プラセオジウムの混合物、硫化亜鉛、酸化セリウム、酸化ジルコニウム、酸化インジウム、酸化スズ、酸化インジウムと酸化スズの混合物および酸化スズとアンチモンの混合物からなる群より選ばれた少なくとも一種の化合物またはこれらの混合物であることが特に好ましい。

【0020】本発明の光学素子の製造方法は、高分子樹脂製の基材と、この基材の表面に形成された前記基材とは異なる光学特性を有する表面層と、この表面層上に形成された表面被覆層ととなりる上記の光学素子を製造する方法であって、イオン源を具えてなる真空装置内に高分子樹脂製の基材を配置し、酸素、フッ素および炭素からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を含む導入ガスをイオン源に供給し、イオン源から発生する前記元素を含むプラズマまたはイオンビームを前記基材の表面

(4)

特開平5-45503

5

に照射して表面層を形成する表面層形成工程と、プラズマまたはイオンビームの照射を停止し、あるいは照射を継続しながら、蒸着処理またはスパッタコート処理を行うことにより、表面層上に表面被覆層を形成する表面被覆層形成工程とを含んでなり、前記各工程におけるイオン源の加速電圧が200V以下であることを特徴とする。

【0021】また、各工程におけるイオン源からの基材表面でのイオン電流密度が50μA/cm²以上であることが好ましい。

【0022】また、プラズマまたはイオンビームを基材の表面に照射するときにおける真空装置内の真圧度が、 0.8×10^{-5} ～ 4×10^{-5} Torrであることが好ましい。

【0023】以下、本発明について具体的に説明する。
<第1の発明>本発明のうち第1の発明は、高分子樹脂製の基材と、この基材の表面に形成された前記基材とは異なる光学特性を有する表面層とよりなる光学素子である。

【0024】光学素子の基材を構成する高分子樹脂としては、例えばアクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、非晶質ポリオレフィン樹脂などを挙げることができる。これらのうち、非晶質ポリオレフィン樹脂は、耐熱温度が他の樹脂に比較して高く、また吸水率が低いことから、得られる光学素子に優れた耐環境性を付与することができるので好ましい。

【0025】光学素子を構成する表面層は、プラズマ照射またはイオン照射により基材の表面が改質されて形成された改質層である。

【0026】基材の表面へのプラズマ照射またはイオン照射は、図1に示すような真空装置内で行うことができる。図1において、1は真空装置、Aは高分子樹脂製の基材となる基板、2は基板Aの表面にイオンビームを照射するためのイオン源、3は基板Aを支持するホルダー、4はイオン源2に導入ガスを供給するための導入ガス供給源、5はガス流量調節弁、6は流量計、7は後述する蒸着処理に用いる電子銃、8は水晶振動子膜厚計である。

【0027】イオン源2は真空装置1の内部に設けられているが、基板Aの表面にイオンビームを照射することができれば真空装置1の外部に設けられてもよい。

【0028】この例においては、複数の基板Aがホルダー3に支持されている。このように複数の基板Aの表面に同時にイオンビームを照射する場合には、各基板Aの表面をイオン源2から等距離に配置するかホルダー3を回転させるなどして、各表面へのイオン照射を均一にすることが好ましい。これにより、得られる光学素子が性能の揺ったものとなる。

【0029】導入ガス供給源4からイオン源2に供給される導入ガスとしては、酸素、フッ素および炭素からなる群より選ばれた少なくとも一組の元素を含むガスであ

6

ることが好ましく、例えば酸素ガス(O₂)、炭酸ガス(CO₂)、水蒸気(H₂O)、四フッ化炭素ガス(CF₄)などを単独もしくは混合して用いることができる。また、必要に応じて異なる種類のガスを混合して用いてもよく、更に、アルゴンガス(Argon)、窒素ガス(N₂)などの不活性ガスを混合してもよい。特に、酸素元素を含むガスを供給する場合には、アルゴンなどの不活性ガスとの混合状態で供給することが好ましい。これにより、イオン源2のフィラメント寿命が酸素ガスを単独で供給する場合に比べて2～3倍に延び、例えば連続して50時間程度の照射が可能となる。この場合において、酸素ガスとアルゴンガスの混合比は、容積比でO₂ : Ar = 8 : 2～3 : 7であることが好ましい。

【0030】導入ガスの流量は、真空装置1内における真圧度が 0.8×10^{-5} ～ 4×10^{-5} Torrを維持するように設定することが好ましい。

【0031】イオン源2へ供給された導入ガスは、イオン源2においてイオン化される。ここで、イオン源2の加速電圧は、基材Aの表面のチャージアップを防止し、表面へのイオン照射を均一化させる観点から低い方が好ましく、具体的には200V以下であることが好ましい。ここに例えば、導入ガスとして酸素ガスを流量3000cm³/minで供給し、真圧度が2～3×10⁻⁵Torrの状態において、イオン源2の加速電圧を200Vを越える値に設定してイオン照射またはプラズマ照射を行うと、形成される表面層が均一な特性のものとならず、反射率で±0.5%の不均一性を生じ、光学素子として使用上問題となる。加速電圧を200V以下の値に設定することにより、形成される表面層の均一性が維持され、特定波長の反射率は0.1%以下となり、光学素子として使用上の問題は生じない。

【0032】イオン源2からのイオン電流は、照射時間の短縮化、照射の均一化の観点から大きい方が好ましく、具体的には、基材表面におけるイオン電流密度が50μA/cm²以上であることが好ましい。ここに例えば、加速電圧を150Vに設定し、イオン電流密度を50μA/cm²未満とすると、1時間の照射によっても十分な表面層が形成されず、斯かる表面層では反射率の低下が平均0.5%未満に止まり、光学素子として実用上不十分である。イオン電流密度を50μA/cm²以上とすることにより、約20分間の照射で反射率の低下が平均1～2%の表面層が形成され、実用上十分な反射防止性能が得られる。

【0033】イオン源2から発生したイオンビームは、ホルダー3に支持されている基材Aに照射される。イオンビームの照射は連続的に行うことが効率的であるが、イオン源2のフィラメントからの放射熱によって真空装置1内の温度が上昇し、これにより光学素子の形状精度やイオン照射効果などに影響を及ぼす場合には間欠的に照射を行ってもよい。照射時間はイオン電流の設定値によっても異なるが、所望の反射防止性能が得られる範囲

(5)

特開平5-45503

7

で自由に設定することができる。但し、実質的に反射防止性能を得るために少なくとも1分間程度の照射が必要となる。

【0034】これら一連の処理を行うことにより、通常の蒸着処理やスパッタコート処理などの手段を用いることなく、良好な反射防止性能および増反射防止性能を有する光学素子を得ることができる。

【0035】なお、イオン照射中において、イオンビームの照射強度、イオン電流、イオン源の加速電圧、導入ガスの流量などの処理条件を適宜変更することによって、不均質な表面層を形成させることもできる。ここに例えば、イオンまたはプラズマの加速電圧が200V以下、イオン電流密度が50μA/cm²以上の低電圧高電流の条件で照射すると、基材の表面には不均質な表面層が形成されやすい。上記の低電圧高電流条件で照射処理後、照射された元素イオンの濃度を表面分析(ESCA分析)により測定したところ、表面付近が最も高濃度で、内部へいくほど低濃度となる不均質性が顕著にみられた。不均質な表面層が形成されてなる光学素子は、広い光波長領域において反射防止性能が得られ、更に、均質な表面層では得られない光学特性が発現される点で好ましい。

【0036】<第2の発明>本発明のうち第2の発明は、上記第1の発明を構成する表面層上に、更に1層または複数層からなる表面被覆層が形成されてなる光学素子である。

【0037】第2の発明において、光学素子を構成する表面被覆層は、少なくとも一層の低屈折率層または低屈折率層と高屈折率層との積層体からなることが好ましい。

8

【0038】表面被覆層が、少なくとも一層の低屈折率層からなる場合には、更に優れた反射防止性能および増反射防止性能を光学素子に付与することができる。ここに、低屈折率層を形成する好ましい低屈折率物質としては、酸化シリコン、フッ化マグネシウム、酸化アルミニウムなどを挙げることができる。

【0039】表面被覆層が、低屈折率層と高屈折率層との積層体からなる場合には、更に優れた反射防止性能および増反射防止性能を光学素子に付与することができる。

19 10 また低屈折率層および高屈折率層を構成する物質を適宜選定することにより、ビームスプリッター性能、反射ミラー性能、透明導電性、バンドパスフィルターやダイクロイックフィルターなどの波長分離性能を光学素子に付与することができる。また、形成された表面被覆層は、基材との密着性が良好で剥離やクラックが発生しにくく、従って斯かる光学素子は良好な耐久性を有するものとなる。ここに、低屈折率層を形成する好ましい低屈折率物質としては、酸化シリコン、フッ化マグネシウム、酸化アルミニウムなどを挙げることができる。高屈折率層を形成する好ましい高屈折率物質としては、酸化チタン、酸化ジルコニアと酸化チタンの混合物、酸化チタンと酸化チタニアジウムの混合物、酸化亜鉛、酸化セリウム、酸化ジルコニア、酸化インジウム、酸化スズ、酸化インジウムと酸化スズの混合物および酸化スズとアンチモンの混合物などを挙げることができる。

20 20 【0040】低屈折率物質および高屈折率物質の特に好ましい組み合わせ、並びに斯かる組合せによって発現される光学特性を表1に示す。

【0041】

30 【表1】

(5)

特開平5-45503

9

10

低屈折率物質	高屈折率物質	光学特性			
		I	II	III	IV
フッ化マグネシウム	——	○			
酸化シリコン	——	○			
フッ化マグネシウム	酸化セリウム	○			
酸化シリコン	酸化セリウム	○	○		
酸化シリコン	酸化ジルコニウム	○	○		
酸化シリコン	酸化ジルコニウム+酸化チタン	○	○	○	
酸化シリコン	酸化インジウム+酸化スズ	○		○	
酸化シリコン	酸化チタン+酸化プラセオジウム	○	○		○
酸化シリコン + フッ化マグネシウム	酸化チタン+酸化ジルコニウム	○	○		○
	酸化チタン+酸化プラセオジウム	○	○		○
酸化アルミニウム	酸化チタン	○	○		○
酸化アルミニウム	酸化チタン+酸化プラセオジウム	○	○		○

【0042】表1中、Iは反射防止性能および増反射性能、IIはビームスプリッタ特性、IIIは透明導電性、IVはバンドパスフィルターやダイクロイックフィルターなどの波長分離性能を示す。

【0043】表1からも理解されるように、表面被覆層を構成する層のうち、表面層の直上に形成される層が、金属性化物、酸化シリコン、フッ化マグネシウムからなることが好ましい。

【0044】表面被覆層は、蒸着処理、スパッタコート処理のいずれの手段によっても形成することができるが、光学素子の精度を保つという観点からは蒸着処理によって形成することが好ましい。

【0045】蒸着処理は、表面層形成工程が終了した後、図1に示した真空装置内で行うことができる。この場合において、蒸着処理はイオンビームの照射を停止してから行ってもよいし、イオンビームの照射を継続しながら行ってもよい。イオンビームの照射を継続しながら蒸着処理を行う場合には、蒸着材料に応じて導入ガスの種類や流量、イオン源の加速電圧、イオン電流を適宜変更しながら行ってもよい。なお、蒸着材料として酸化シリコンを用いる場合には酸素元素を含むガスを供給しながら蒸着処理を行うことが好ましく、蒸着材料としてフッ化マグネシウムを用いる場合には酸素元素および/またはフッ素元素を含むガスを供給しながら蒸着処理を行うことが好ましい。斯かるガスの存在下で蒸着処理を行うことにより、ガスがイオン化されているか否かに問わらず、表面被覆層の品質を向上させることができる。

【0046】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0047】(実施例1) ポリメチルメタアクリレート樹脂(以下「PMMA樹脂」という)膜の基板を、図1に示した真空装置1内に複数配置した。真空装置1の内部にはイオン源2として「MarKII」(米国コモンウェルス社製)が配置されており、イオン源2には、導入ガス供給源4からガス流量調節弁5、流量計6を通って導入ガスが供給される。

【0048】真空度が 1×10^{-5} Torrになるまで真空装置1内を排気した後、流量30SCCMで酸素ガスをイオン源2に供給した。更に、イオン源2のカソード電圧(イオン源の加速電圧)を120V、アノード電流を2Aに設定してイオンビームを発生させ、ホルダー3に支持されている基板の表面にイオンビームを10分間照射して本発明の光学素子を得た。イオン照射を停止し、光学素子を取り出したところ、その表面はややアンバー色を呈してい40た。分光光度計で反射率を測定したところ、図2に示すような反射率特性が得られた。なお、同図において破線はイオン照射処理を行わなかった基板における反射率特性を示したものである。図2の結果から、本実施例の光学素子は、可視光の全領域において、照射処理を行わなかった基板よりも低い反射率特性を示していることが理解される。

【0049】(実施例2)アノード電流を1.5Aに設定したこと以外は実施例1と同様にしてイオンビームを発生させ、ホルダー3に支持されている基板の表面にイオンビームを照射した。3分間経過後、イオン照射を継続

(7)

特開平5-45503

11

したまま、真空装置1内に配置された電子銃7により蒸着処理を開始した。蒸着材料としては酸化シリコン(SiO₂)を用い、蒸着速度を0.5nm/秒とし、水晶振動子膜厚計8の表示が100nmに達したところで蒸着処理を停止して本発明の光学素子を得た。光学素子を取り出し、分光光度計で反射率を測定したところ、図3に示すような反射率特性が得られた。図3の結果から、本実施例の光学素子は非常に優れた反射防止性能を示していることが理解される。また、非晶質ポリオレフィン樹脂(例えば日本合成ゴム社製商品名「ARTON」)製の基板を用いた場合も実施例2と同等の効果が得られた。

【0050】(実施例3) PMMA樹脂製の基板に代えて、非晶質ポリオレフィン樹脂(日本合成ゴム社製)よりなる基板を真空装置内に複数配置した。真空度が1×10⁻³Torrになるまで真空装置1内を排気した後、流量30SCCMで四フッ化炭素ガス(CF₄)をイオン源2に供給した。更に、イオン源2のカソード電圧を130V、アノード電流を2Aに設定してイオンビームを発生させ、ホルダー3に支持されている基板の表面にイオンビームを照射した。3分間経過後、イオン照射を継続したまま、真空装置1内に配置された電子銃7により蒸着処理を開始した。蒸着材料としてはフッ化マグネシウムを用い、蒸着速度を0.6nm/秒とし、水晶振動子膜厚計8の表示*

12

*が110nmに達したところで蒸着処理を停止して本発明の光学素子を得た。光学素子を取り出し、分光光度計で反射率を測定したところ、図4に示すような反射率特性が得られた。図4の結果から、本実施例の光学素子は非常に優れた反射防止性能を示していることが理解される。

【0051】(比較例) PMMA樹脂製の基板を、図1に示した真空装置内に複数配置した。真空度が1×10⁻³Torrになるまで真空装置1内を排気した後、流量30SCCMで酸素ガスを供給しながら真空装置1内の電子銃7により蒸着処理を行った。蒸着材料としては酸化シリコンを用い、蒸着速度を0.5nm/秒とし、水晶振動子膜厚計8の表示が125nmに達したところで蒸着処理を停止して光学素子を得た。光学素子を取り出し、分光光度計で反射率を測定したところ、図5に示すような反射率特性が得られた。

【0052】上記実施例1～3および比較例により得られた光学素子の各々について、テープテストによる付着力の評価、並びに高温乾燥保存テスト(60°C×3時間)によるクラックの発生の有無を調べたところ、表2に示すように、本実施例の光学素子はいずれも良好な性能を示した。

【0053】

【表2】

	付着力(10回中 テープ剥離回数)	クラックの発生 (光透過率への影響)
実施例1	3回	微量(光透過率低下なし)
実施例2	1回	微量(光透過率低下なし)
実施例3	0回	全くなし
比較例	3回	あり(2%以上の光透過率低下)

【0054】

【発明の効果】第1の発明の光学素子は、優れた反射防止性能および増反射防止性能を有し、レーザ光学素子などの高精度の光学系に対応可能である。しかも、表面層は、基材の表面上に直接無機物が積層されたものではなく、プラズマ照射またはイオン照射により基材の表面が改質されて形成された改質層であるので、基材との密着性が良好で、熱膨張率の差に起因する剥離やクラックが発生しにくく良好な耐久性を有する。

【0055】第2の発明の光学素子は、更に優れた反射防止性能および増反射防止性能を有するとともに、表面被覆層を構成する物質を適宜選定することにより、ピームスプリッタ性能、反射ミラー性能、透明導電性能、バンドパスフィルターやダイクロイックフィルターなどの波長分離性能等の光学特性を発現することができる。しかも、表面被覆層は、表面層を介して基材との密着性が良好で、熱膨張率の差に起因する剥離やクラックが

発生しにくく良好な耐久性を有する。

【0056】本発明の光学素子の製造方法によれば、通常の蒸着処理やスパッタコート処理などの手段を用いることなく、良好な反射防止性能および増反射防止性能を有する光学素子を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】真空装置の概略を示す説明図である。

【図2】実施例1の反射率特性曲線である。

【図3】実施例2の反射率特性曲線である。

【図4】実施例3の反射率特性曲線である。

【図5】比較例の反射率特性曲線である。

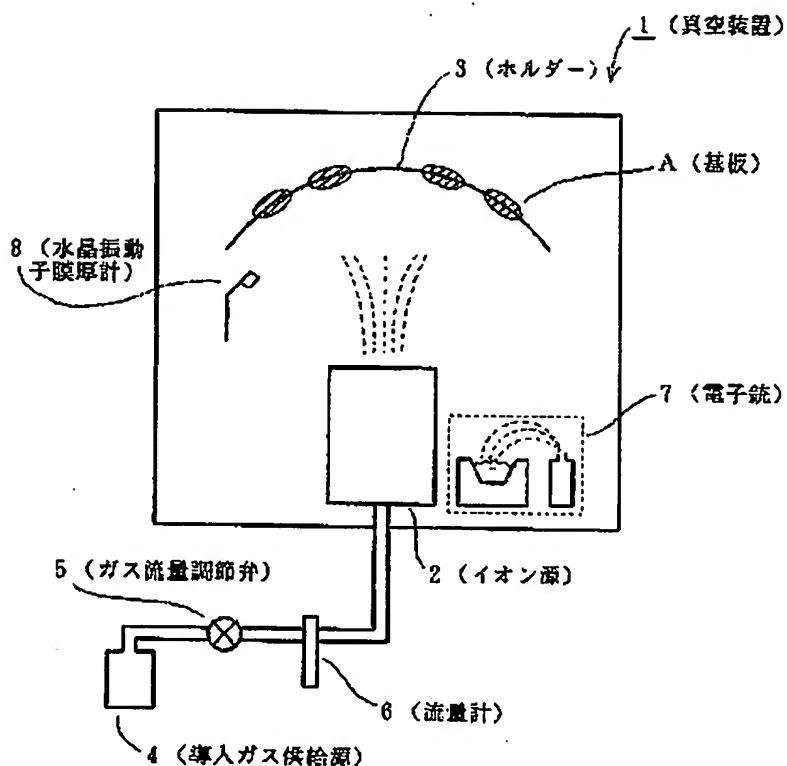
【符号の説明】

1 真空装置	2 イオン源
3 ホルダー	4 導入ガス供給源
5 ガス流量調節弁	6 フローメーター
7 電子銃	8 水晶振動子膜厚計
計	

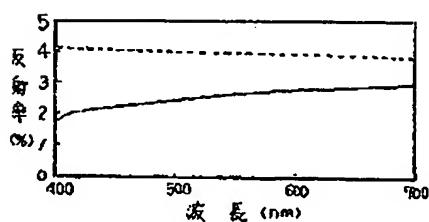
(8)

特開平5-45503

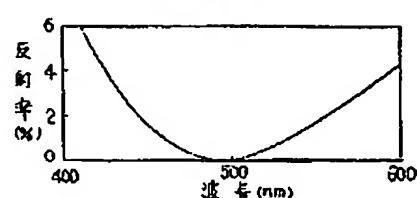
【図1】



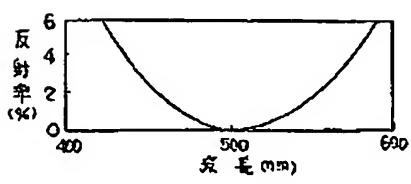
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

